



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 3/03, C04B 41/49	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/65972 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1999 (23.12.99)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01428

(22) Date de dépôt international: 15 juin 1999 (15.06.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/07637 17 juin 1998 (17.06.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FRANZONI, Christine
[FR/FR]; 54, la Côte, F-69530 Brignais (FR). FEDER,
Michel [FR/FR]; 68, rue Anatole France, F-69100 Villeur-
banne (FR). GOUBET, Sandrine [FR/FR]; 96, avenue De-
bourg, F-69007 Lyon (FR). ROCHER, Laurent [FR/FR];
Pommerieux, F-69550 Saint-Romain en Gal (FR).(74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer,
F-92408 Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW,
brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG,
ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SILICON RESIN AQUEOUS EMULSION FOR DAMP-PROOFING BUILDING MATERIALS

(54) Titre: EMULSION AQUEUSE DE RESINE SILICONE POUR L'HYDROFUGATION DE MATERIAUX CONSTRUCTION

(57) Abstract

The invention concerns an aqueous emulsion comprising (1) at least a resin, containing at least a T or Q unit of mean formula M_a , D_b , T_c , Q_d ($O_{1/2}R$)_e; (2) the reaction product between (a) at least ammonia and/or a polyfunctional aromatic amine and/or a polyfunctional aliphatic amine and (b) at least a carboxylic acid or anhydride; and (3) at least a non-ionic, anionic and/or amphoteric surfactant.

(57) Abrégé

L'émulsion aqueuse selon l'invention comprend (1) au moins une résine, comprenant au moins un motif T ou Q, de formule moyenne M_a D_b T_c Q_d ($O_{1/2}R$)_e, (2) le produit de réaction entre (a) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelles et (b) au moins un acide ou anhydride carboxylique, et (3) et au moins un tensioactif non-ionique, anionique et/ou amphotère.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Emulsion aqueuse de résine silicone pour
l'hydrofugation de matériaux de construction

La présente invention est relative à des émulsions aqueuses hydrofuges, en particulier pour l'hydrofugation des constructions et matériaux de construction de type pierre, béton, mortier, terres cuites (briques, tuiles, etc ...), bois, ainsi qu'un procédé de préparation de l'émulsion et un procédé d'hydrofugation.

L'humidité est la source de dégâts dans les constructions : éclats dus au gel, apparition de mousses et lichens, perte d'isolation thermique, etc. C'est pourquoi ont été développées des compositions destinées à hydrofuger des matériaux de construction.

Les hydrofugeants en phase aqueuse sont plus difficiles à réaliser. Les difficultés sont notamment de leur conférer une efficacité proche de ceux en phase solvant et aussi une stabilité suffisante dans le temps.

La demande de brevet WO 97/47569 propose pour l'hydrofugation de matériaux tels que le bois, les matériaux cellulosés, la maçonnerie et le béton une émulsion aqueuse comprenant :

(1) au moins une résine, comprenant au moins un motif T ou Q, de formule moyenne (I) $M_a D_b T_c Q_d (O_{1/2}R)_e$ dans laquelle :

- $M = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$, $D = R^4 R^5 SiO_{2/2}$, $T = R^6 SiO_{3/2}$ et $Q = SiO_{4/2}$;

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , et R^6 sont des radicaux alkyles, R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

- les symboles a, b, c et d représentent le rapport des atomes de silicium respectivement de type M, D, T; et Q par rapport au nombre total d'atome de silicium de la résine de formule moyenne (I)

- et le symbole e représente le nombre de groupements $\equiv Si(O_{1/2}R)$ par rapport au nombre total d'atomes de silicium de la résine de formule moyenne (I).

et (2) le produit de réaction entre :

- (a) au moins une amine aromatique ou aliphatique polyfonctionnelles contenant de 2 à 25 atomes de carbone;

- (b) au moins un acide ou anhydride carboxyliques contenant de 3 à 22 atomes;

- (c) au moins un agent de réticulation qui est un métal hydrosoluble.

A présent, la Demanderesse a mis au point de nouvelles compositions à base de résine silicone et des composants (2a), et (2b), ci-dessus spécifiés, et contenant en outre au moins un tensioactif non ionique, anionique et/ou amphotère. Ces nouvelles compositions ont un pouvoir hydrofuge au moins équivalent à ceux de l'art antérieur, voire même un pouvoir hydrofuge supérieur à ces dernières selon les matériaux appliqués.

Un des objectifs principaux de l'invention est la mise au point d'émulsions aqueuses plus stables lors de leur application sur les matériaux, ce qui signifie que la résine silicone au sein des gouttelettes de l'émulsion n'est pas libérée immédiatement au contact du matériau et ainsi, on n'observe pas de phénomène de répulsion du matériau vis-à-vis des couches successives appliquées de ladite émulsion. A ce sujet, une stabilité plus élevée est particulièrement observée en application sur des matériaux dont la surface est alcaline (ex : mortier, mortier de ciment).

Un autre objectif de l'invention est de proposer des émulsions aqueuses ayant une aptitude à l'application améliorée, c'est-à-dire une mouillabilité renforcée qui se traduit par une répartition plus homogène.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des émulsions aqueuses ayant une vitesse d'imbibition augmentée (ou coefficient de capillarité), c'est-à-dire les principes actifs contenus dans les gouttelettes de l'émulsion pénètrent plus rapidement et facilement dans les matériaux appliqués.

La présente invention a donc pour objet une émulsion aqueuse, éventuellement sous forme de microémulsion, comprenant :

(1) au moins une résine, comprenant au moins un motif T ou Q, de formule moyenne (II) :



dans laquelle :

- $M = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$, $D = R^4 R^5 SiO_{2/2}$, $T = R^6 SiO_{3/2}$; et $Q = SiO_{4/2}$;
- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , et R^6 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, alcényles, aminoalkyles, aryles, arylalkyles, alkylaryles ou araryles,
- R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;
- les symboles a, b, c et d représentent le rapport des atomes de silicium respectivement de type M, D, T; et Q par rapport au nombre total d'atome de silicium de la résine de formule moyenne (II) ;

et le symbole e représente le nombre de groupements $\equiv \text{Si}(\text{O}_{1/2}\text{R})$ par rapport au nombre total d'atomes de silicium de la résine de formule moyenne (II).; ces symboles variant dans les intervalles suivants :

- $0 \leq a \leq 0,5$,
- $0 \leq b \leq 0,95$,
- $0 \leq c \leq 0,9$,
- $0 \leq d \leq 0,8$,
- $0,05 \leq e \leq 2$,
- et $a+b+c+d = 1$;

(2) le produit de réaction entre :

- (2a) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelles soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone ;
- (2b) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes ;
- (2c) en option, au moins un agent de réticulation qui est un métal hydrosoluble.

(3) et au moins un tensioactif choisi parmi les classes suivantes :

- (a) les agents tensioactifs non-ioniques choisis parmi :

(i) les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C_6 - C_{12} et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy, les IGEPAL NP6 à NP17 de Rhodia Chimie ;

(ii) les alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par Procter & Gamble Cy, les SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB, B et ROX de Rhodia Chimie, les GENAPOL de X 050 à X 150 de Hoechst ;

(iii) les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

(iv) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse

moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

(v) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

(vi) les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;

(vii) les amides gras éthoxylés contenant de 5 à 30 motifs ;

(viii) les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;

(ix)- les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence) ;

(x) les tristyrylphénols éthoxylés tel que Soprophor BSU et Soprophor S40 commercialisés par Rhodia Chimie.

(b) les agents tensio-actifs anioniques choisis parmi :

(i) les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-20, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' représente un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M est un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), un ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou un dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

(ii) les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représente un atome d'hydrogène ou est de même définition qu'au paragraphe b(i),

(iii) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylsulfates définis au paragraphe b(ii), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

(iv) les alkylamides sulfatés de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un radical tel que défini au paragraphe b(i) ou un atome d'hydrogène,

(v) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylamides sulfatés définis au paragraphe b(iv), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

(vi) les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

(c) les agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques choisis parmi :

(i) les alkyltriméthylbétaïnes, les alkylamidopropyltriméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

(ii) les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

(iii) les phosphoaminolipides tel la lécithine.

A titre d'exemples de produits commerciaux d'agents tensioactifs de type (3)(b); on citera les produits SIPON LCS 95 ou 98 de la société Sidobre Sinnova (laurisulfate de Sodium) et le NANSO 1169A de la société Albright and Wilson (dodecylbenzenesulfonate de sodium).

A titre d'exemples de produits commerciaux d'agents tensioactifs (3)(c), on citera les produits MIRANOL C32, MIRANOL C2M de Rhodia Chimie (cocoamphoacétate), les produits ALKATERIC 2CIB, CB, PB, CAB et LAB de Rhodia Chimie.

Selon une variante préférée de l'émulsion selon l'invention, le tensioactif (3) est choisi parmi ceux de la classe des agents tensioactifs non-ioniques. Plus particulièrement dans ce cas, de très bons résultats sont obtenus avec un tensioactif non-ionique choisi parmi les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes ; et de préférence des motifs oxyéthylènes et/ou des motifs oxypropylènes

Selon une autre variante préférée de l'émulsion selon l'invention, celle ci est mis au point sans utilisation d'agent de réticulation. Ce mode de préparation est d'ailleurs particulièrement adaptée lorsque le tensioactif (3) est non-ionique.

De manière générale, chacun des radicaux R^1 à R^6 de la résine peut être un radical alkyle linéaire ou ramifié, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ; un radical alcényle comme par exemple vinyle ; un radical aryle, par exemple phényle ou naphthyle ; un radical arylalkyle comme par exemple benzyle ou phényléthyle, alkylaryle comme par exemple tolyle, xyle ; ou un radical araryle comme le biphénylyle.

Les motifs M de la résine de formule (II), quand il y en a plusieurs, peuvent être identiques ou différents entre eux ; la même remarque s'applique également aux motifs D et T. De même les motifs ($O_{1/2}R$) peuvent être identiques ou différents entre eux.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la résine est un copolymère de formule (II) où :

- R^1 à R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 - C_4 ;
- et le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T, associé à l'un au moins des motifs choisis parmi M et D.

Comme résines adaptées et correspondant au mode de réalisation préféré, on citera les espèces A et B suivantes :

H l'espèce A représente les copolymères **M D T ($O_{1/2}R$)** (IV) où :

- selon une première définition , l'espèce A1 est telle que :
 - R^1 à R^6 sont des radicaux alkyles identiques ou différents en C_1 - C_8 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C_1 - C_4 ;
 - a est compris entre 0,1 et 0,3 ;
 - b est compris entre 0,1 et 0,5 ;
 - c est compris entre 0,4 et 0,8 ;
 - e: est compris ebtre 0,08 et 1,5 ;
 - avec $a + b + c = 1$.
- selon une deuxième définition plus particulière, l'espèce A2 est telle que :
 - R^1 à R^6 sont des radicaux alkyles identiques en C_1 - C_3 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C_1 - C_4 ;
 - a est compris entre 0,1 et 0,3 ;

- b est compris entre 0,1 et 0,5 ;
- c est compris entre 0,4 et 0,8 ;
- e est compris entre 0,08 et 1,5 ;
- avec $a + b + c = 1$.

5 Hl'espèce **B** représente les copolymères **D T** ($O_{1/2}R$) (**V**) où :

- selon une première définition, l'espèce **B1** est telle que :
 - R^4 à R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 - C_4 ;
 - au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^4 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ;
 - b est compris entre 0,2 et 0,9
 - c est compris entre 0,1 et 0,8
 - e est compris entre 0,2 et 1,5 .
- selon une deuxième définition plus particulière, l'espèce **B2** est telle que :
 - R^4 et R^5 , identiques entre eux, représentent chacun un radical alkyle en C_1 - C_2 ;
 - R^6 , identiques, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_8 ; et de préférence en C_3 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou de préférence un alkyle linéaire en C_1 - C_3 ;
 - b est compris entre 0,2 et 0,6
 - c est compris entre 0,4 et 0,8
 - e est compris entre 0,3 et 1,0 .

25 En outre, l'émulsion selon l'invention peut comprendre au moins un silane de formule $(R')_u SiX(4-u)$ dans laquelle :

- R' , identiques ou différents, sont des radicaux organiques monovalents, notamment alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} , éventuellement substitués par un groupement halogène (F, Cl, Br,...), un groupement époxydé, un groupement aminé, en particulier méthyle ou vinyle, ces groupements R' étant de préférence un groupement méthyle, vinyle ou octyle ;
- u est égal à 0, 1 ou 2, et de préférence 1 ou 0 ;
- X, identiques ou différents, sont des groupes condensables et/ou hydrolysables organiques et représentent :
 - un groupe OH ;

- . un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- . un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone ;
- . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- . un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, liés au silicium par une liaison Si-N ;

Pour une description en détails des silanes, on se référera notamment aux documents US -A- 3 294 725 ; US-A-4 584 341 ; US-A-4 618 642 ; US-A-4 608 412 ; US-A-4 525 565 ; EP-A-387157 ; EP-A-340 120 ; EP-A-364 375 ; FR-A-1 248 826 ; et FR - 1 023477.

A titre d'exemples on peut citer les alcoxysilanes suivants: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$; $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$; $\text{CH}_3\text{Si}[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$; méthyltri(N-méthylacétamidossilane) ; méthyltris(cyclohexylaminossilane) . $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{isoC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{isoC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$.

Quand le substrat est neutre (du point de vue du pH généré en présence d'eau), par exemple pierres, briques, tuiles, bois, on peut utiliser indifféremment une espèce **A** ou **B**. Par ailleurs, les performances d'hydrofugation peuvent être augmentées au besoin, par ajout dans l'émulsion d'un composé métallique de durcissement. Ces composés sont essentiellement les sels d'acides carboxyliques, les titanates d'alkanolamines, les halogénures de métaux choisis parmi le plomb, le zinc, le zirconium, le titane, le fer, l'étain, le calcium et le manganèse. Conviennent bien à cet égard, les composés catalytiques à base d'étain, généralement un sel d'organoétain (par exemple les bischélates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain).

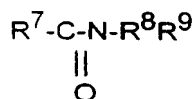
Quand le matériau de construction est un substrat alcalin (du point de vue du pH généré en présence d'eau), c'est-à-dire un matériau de construction (par exemple mortiers, bétons) obtenu par le mélange de liant hydraulique, tel que du ciment, de matériau inerte, d'eau et éventuellement d'adjuvant, on utilise avantageusement une espèce **B**.

Les amines (2a) sont de l'ammoniac et/ou des amines primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement substituées, par exemple par un ou plusieurs groupes OH, ou des amines sous forme d'amides ou d'acides aminés.

De manière particulièrement préférée, il s'agit d'alcoolamine et notamment d'amines à groupement(s) alkyle(s) ayant de 1 à 5 atomes de carbone et substitués par au moins un OH, de préférence de 1 à 3. On peut citer notamment :

- amino méthylpropanol, par exemple : 2-amino-2-méthylpropane-1-ol ;
- amino éthyl propane diol, par exemple: 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol, le préféré ;
- triéthanolamine.

Il peut aussi s'agir de diamines, telles que hydrazine et hexaméthylènediamine, d'amines cycliques telles que la morpholine et la pyridine, d'acides aminés aromatiques et aliphatiques tels que l'acide 3-méthyl-4-aminobenzoïque, ou encore d'amides de formule (VI) :



dans laquelle R^7 , R^8 et R^9 peuvent représenter l'hydrogène ou des groupes alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le formamide, l'acétamide, le N-éthylacétamide et le N,N-diméthylbutyramide.

L'acide carboxylique (2b) est préférentiellement un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_{22} , préférentiellement C_{10} - C_{18} , éventuellement substitué, par exemple par un groupe OH, comme notamment l'acide oléique, l'acide isostéarique, l'acide stéarique, l'acide ricinoléique et l'acide gras du tallöl.

Les agents de réticulation sont utilisés selon les cas. Les agents préférés contiennent du zinc, de l'aluminium, du titane, du cuivre, du chrome, du fer, du zirconium et/ou du plomb.

Les agents de réticulation peuvent être un sel ou un complexe d'un tel métal ou de tels métaux. Les sels peuvent être acides, basiques ou neutres. Les sels appropriés incluent les halides, les hydroxydes, les carbonates, les nitrates, les nitrites, les sulfates, les phosphates, etc.

Les agents de réticulation particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention sont les complexes du zirconium, par exemple ceux décrits dans la demande de brevet GB-A-1 002 103, qui sont des sels du radical zirconyl avec au moins deux acides monocarboxyliques, un groupe acide ayant de 1 à 4 atomes de carbone, l'autre ayant plus de 4 atomes de carbone, et pouvant être réalisé par un traitement à reflux de l'acide carboxylique de 1 à 4 atomes de carbone avec une pâte de carbonate de zirconyl, puis

ajout de l'acide carboxylique ayant plus de 4 atomes de carbone. Des composés métalliques inorganiques hydrosolubles peuvent également être utilisés. Le carbonate de zirconium et d'ammonium est particulièrement préféré.

De préférence, l'émulsion comprend de 10 à 60% en poids de résine de formule (II), le restant étant en général le produit de réaction (2), l'agent tensioactif (3) et l'eau. La quantité de tensioactif (3) au sein de l'émulsion est comprise entre 0,1 et 15% en poids et de préférence entre 0,25 et 2% en poids par rapport au poids total de l'émulsion. La quantité du produit de réaction (2) est comprise entre 0,1 et 15% en poids et de préférence 0,25 et 5% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Le produit de réaction (2) est préparé de préférence par réaction de l'acide carboxylique (2a) et de l'amine (2b) dans l'eau, éventuellement à chaud (25°C à 75°C). Les composés (2a) et (2b) sont avantageusement en quantités équimolaires ou proches de l'équimolarité, par exemple pouvant aller au moins jusqu'à 1,2 mole d'acide carboxylique, notamment stéarique, pour 1 mole d'amine, notamment 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol. De préférence, le métal, notamment le zirconium, de l'agent de réticulation est introduit selon les quantités suivantes : le rapport entre le nombre de mole de zirconium et le nombre de mole du produit de réaction (2) est compris entre 0 et 2, de préférence entre 0,05 et 1.

Il est préférable d'ajouter l'eau au mélange des composés (2a) et (2b).

De préférence, l'eau et les composés (2a) et (2b) sont chauffés à une température de 70 à 75 °C, sous agitation douce.

Dans le cas où on utilise un agent de réticulation, le composé (2c) est ajouté sous agitation ensuite, de préférence après refroidissement entre 20 et 35°C.

L'émulsion peut être réalisée de différentes façons, par exemple par inversion de phase ou par la méthode directe qui consiste à couler la résine (1) dans le mélange de tensioactifs (2) et (3) et de l'eau sous cisaillement.

Dans ces 2 cas, on utilise les technologies classiques de mise en émulsion discontinue telles que les mélangeurs cisailants, ou de mise en émulsion continue telles qu'un broyeur colloïdal ou homogénéisateur à haute pression, par exemple, homogénéisateur *Manton Gaulin*.

Au choix, la résine peut être émulsifiée avec le carboxylate d'amine (2) ou le tensioactif (3) dans un premier temps, puis, on ajoute le second tensioactif (2) ou (3) selon le cas à l'émulsion déjà faite. On peut également préparer l'émulsion en présence simultanée des deux tensioactifs (2) et (3). Il est à noter qu'au cas où l'acide

carboxylique utilisé est solide, par exemple l'acide stéarique, il convient de le fondre lors de son ajout dans la préparation de l'émulsion.

Lorsque l'on utilise aussi un silane au sein de l'émulsion aqueuse hydrofugeante selon l'invention, celui-ci est introduit de la même façon que la résine lors de la préparation de l'émulsion : c'est-à-dire, le silane est introduit simultanément, avant ou après la résine. En outre, il est possible de préparer séparément une émulsion de silane et une émulsion de résine puis de les mélanger ensemble avant leur utilisation comme hydrofugeant. Dans ce cas, l'émulsion comprend de préférence de 10 à 60 % en poids du mélange de résine de formule (II) et du silane de formule $(R')_U SiX(4-U)$, le reste étant en général le produit de la réaction (2), l'agent tensioactif (3), et de l'eau. Les quantités du produit de réaction (2) et de tensioactif (3) sont comme définies précédemment.

Le rapport en poids silane/résine est compris entre 0 et 20, et de préférence entre 0,1 et 9.

L'invention a encore pour objet le procédé de préparation d'une émulsion dans les conditions décrites ci-dessus.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide des exemples et tests ci-dessous.

Les graphes des figures 1 et 2 présentent les résultats d'hydrofugation du mortier, dont la composition est conforme à la norme CEN 196-1, avec :

- n = témoin.

- q = émulsions selon les exemples n° 3 pour la figure 1 et n°4 pour la figure 2.

Le temps (j = jours) est en abscisse et l'absorption d'eau (g/cm^2) est en ordonnée.

Exemples.

I. Préparation de la résine testée DT($O_{1/2}$ R) avec $R = C_2H_5$:

Mode réactionnel : cohydroéthanolyse de chlorosilanes.

Dans un réacteur de 2 litres, on charge 3,5 moles de diméthyldichlorosilane et 3,5 moles de propyltrichlorosilane. On amène la température à 60 °C, puis on coule un mélange éthanol/eau (6,12 moles d'éthanol - 6,6 moles d'eau) en 2 heures, sous agitation et chauffage à 80 °C. On élimine ensuite l'éthanol acide par distillation 1 h 50 min à 120 °C.

Ensuite, on élimine le chlore résiduel par lavage avec 166 g d'éthanol et 5,7 g d'eau (pour ajuster à la viscosité voulue), puis on distille 1 h 05 min à 120 °C. On refroidit à 100

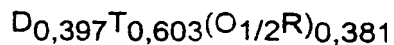
C et on neutralise au bicarbonate de sodium (11,1 g) à 100 C pendant 1h. On obtient 515 g de résine après refroidissement à 50 C et filtration.

L'analyse RMN²⁹Si révèle la distribution donnée ci-après des différents motifs :

Motifs	% molaire relativement au Si
D(O _{1/2} R)	2,6
D	37,1
T(O _{1/2} R) ₂	5,8
T(O _{1/2} R)	23,9
T	30,6

Nombre de motifs Si(O_{1/2}R) par atome de Si = 0,381

Formule de la résine DT(O_{1/2}R) :



avec D = (CH₃)₂SiO_{2/2} et T = C₃H₇SiO_{3/2}

II Préparation des émulsions

Emulsion 1 : Emulsification de la résine DTOR de l'exemple I par le produit Rhodasurf R.O.X de la société Rhodia Chimie.

A. Composition de l'émulsion :

Rhodasurf R.O.X (à 85 % de Matière active) de la société RHODIA	19.7 g
Résine DTOR de l'exemple I (visc.=50mm ² /s)	606 g
Eau déminéralisée	1313 g

Masse totale	1958.5 g
--------------	----------

Le produit Rhodasurf ROX est un alcool isotridécyclique éthoxylé comprenant 8 motifs éthoxy.

B. Conditions opératoires :

L'homogénéiseur Manton-Gaulin est préchauffé à l'eau chaude (50°C)

Une pré-émulsion de la résine décrite dans l'exemple I est préparée dans un b cher en inox de 3 litres en chargeant le produit Rhodasurf ROX et la résine silicone.

On agite avec une hélice. L'eau est ajoutée goutte à goutte sous agitation (avec l'hélice) et en cisailant au moyen d'une turbine (ultra-turrax) jusqu'à inversion de phases, c'est-à-dire obtention d'une émulsion huile dans eau ( l vation de viscosité et couleur blanche). L'inversion se manifeste après coulée de 210 ml eau. Après arrêt de la coulée d'eau, on laisse agiter pendant environ 10 mn.

On obtient une émulsion de granulométrie moyenne 2.43  m (COULTER LS130)

On réalise ensuite 1 passage de cette émulsion au Manton Gaulin sous une pression de 400 bars.

La granulométrie moyenne de l'émulsion après passage au Manton Gaulin et refroidissement est de 0.896  m.

L'extract sec de l'émulsion finale (mesuré par perte de poids de 2 g d'émulsion à 120  C pendant 1 heure) est de 28.2 %

Emulsion 2 : Emulsification de la résine DTOR par le stéarate d'aminoalcool (1 %).

A. Composition :

Amino 2 éthyl 2 propane diol 1,3 (= A.E.P.D.)	6 g
Acide stéarique	14.05 g
Résine DTOR décrite dans l'exemple I	606 g
Eau	1319 g
Masse totale	1945.05 g

B. Conditions opératoires :

On préchauffe l'homogénéiseur Manton-Gaulin à l'eau chaude (50°C).

- 5 En parallèle, on prépare une préémulsion dans un bécher en inox de 3 l en chargeant l'A.E.P.D. , l'acide stéarique et la résine silicone DTOR décrite dans l'exemple I.

On mélange avec une hélice en chauffant au bain-marie à 60 °C. L'eau est ajoutée goutte à goutte en agitant avec l'hélice et avec une turbine (ultra-turrax) jusqu'à inversion de phase, c'est-à-dire formation d'une émulsion huile dans l'eau, qui se manifeste par une
10 élévation de viscosité et l'apparition d'une couleur blanche. Cette inversion se produit après coulée de 410 ml eau.

On arrête alors l'introduction de l'eau , on agite encore environ pendant 10 mn. :
Finalement on coule le reste d'eau.

On obtient une émulsion de granulométrie moyenne de 4.19 µm (caractérisée avec
15 un granulomètre COULTER LS130 de la société COULTRONICS).

On réalise alors 1 passage de cette émulsion au Manton Gaulin à une pression de 200 bars.

La granulométrie moyenne de l'émulsion après passage au Manton Gaulin est de
20 1.576 µm.

Emulsion 3 : Emulsification de la résine DTOR par le stéarate d'amine (1%) et le Rhodasurf R.O.X. (0,5%) [mélange de 2 tensioactifs : stéarate d'amine (anionique) et non ionique (rhodasurf ROX)]

25 A. Composition de l'émulsion :

Amino 2 éthyl 2 propane diol 1,3 (AEPD)	6 g
Acide stéarique	14.05 g
Rhodasurf R.O.X (85 %) de la sté RHODIA	11.44
Résine DTOR (de viscosité=50mm ² /s)	606 g
Eau déminéralisée	1317.3 g
Masse totale	1954.8 g

30

B. Conditions opératoires :

On préchauffe l'appareil Manton-Gaulin à l'eau chaude (50°C).

On prépare la pré-émulsion dans un b cher en inox de 3 l en chargeant l'AEPD + l'acide stéarique + le ROX + la résine .

On mélange avec une hélice et on chauffe simultanément à 60  C. Puis, on ajoute de l'eau goutte à goutte en utilisant une turbine jusqu'à inversion ( l vation de viscosité et couleur blanche).

L'Inversion s'effectue après coulée de 210 ml d'eau. Après la coulée, on agite et cisaille pendant environ 10 mn.

Le reste d'eau est coulé. On obtient une émulsion de granulométrie = 1.945  m . Puis, on passe cette émulsion à l'homog n sateur Manton Gaulin sous une pression de 200 bars (1 seul passage).

Granulométrie moyenne finale 0.684  m.

Extrait sec (2 g à 120  C pendant 1 heure) = 29 %

Emulsion 4 : Emulsification d'un mélange de résine DTOR et de silane par le stéarate d'amine (1%) et le Rhodasurf R.O.X.(1%) [mélange de 2 tensioactifs: stéarate d'amine (anionique) et non ionique (Rhodasurf ROX)]

A. Composition de l'émulsion :

Amino 2 éthyl 2 propane diol 1,3 (AEPD)	3,8 g
Acide stéarique	7.2 g
Rhodasurf R.O.X (85 %) de la st� RHODIA	11.8 g
Résine DTOR (de viscosit�=50mm ² /s)	155,8 g
Silane	155,8 g
Eau déminéralisée	666,4 g
Masse totale	1000 g

Le silane est de l'octyltri thoxysilane de la marque Protectosil 800E de la société Degussa.

B. Conditions opératoires :

On préchauffe l'appareil Manton-Gaulin à l'eau chaude (50°C).

On prépare la pré-émulsion dans un bêcher en inox de 3 l en chargeant l'AEPD , l'acide stéarique, le ROX , la résine et le silane.

On mélange avec une hélice et on chauffe simultanément à 60 °C. Puis, on ajoute de l'eau goutte à goutte en utilisant une turbine jusqu'à inversion (élévation de viscosité et couleur blanche).

L'Inversion s'effectue après coulée de 235 ml d'eau. Après la coulée, on agite et cisaille pendant environ 5 mn.

Le reste d'eau est ensuite coulé. On obtient une émulsion de granulométrie égale à 0.95 µm .

Puis, on passe cette émulsion à l'homogénéisateur Manton Gaulin sous une pression de 450 bars. La granulométrie moyenne finale est de 0.30 µm et l'extrait sec (2 g à 120 °C pendant 1 heure) est de 29,2 %.

III Tests d'évaluation des émulsions 1, 2, 3 et 4 sur mortier :

A. mouillabilité.

La mouillabilité et donc l'homogénéité du traitement sont appréciées visuellement.

Une bonne mouillabilité de l'émulsion se caractérise en ce que le produit s'étale correctement et s'applique de façon uniforme sur toute la surface du matériau sans démouillage, c'est-à-dire sans effet de retrait, lors de plusieurs applications successives.

En outre, des mesures de cinétique d'imbibition capillaire ont été effectuées afin de quantifier l'aptitude à la pénétration des différentes émulsions.

Mode opératoire :

On découpe dans des éprouvettes de mortier (composition selon norme CEN 196-1) des carottes de 20 mm de diamètre et H= 25 mm.

On place la base de l'éprouvette en contact avec le produit à évaluer (eau ou émulsion) et on suit la cinétique de reprise d'eau en poids pendant 1 heure.

On calcule pour chaque échantillon le coefficient de capillarité $C = M/St$ (vitesse d'ascension capillaire) après 4 min d'imbibition.

M est la masse d'eau absorbée après 4 min.

S est la surface de la face inférieure de l'échantillon.

T est le temps en minutes.

Emulsion	Silicone	Tensioactif	Taux de dilution %	Coefficient de capillarité	Démouillage
1	Résine de l'exemple 1	ROX	0,33	0,0080	Non
2	Résine de l'exemple 1	Stéarate d'amine	0,33	0,0046	Oui
3	Résine de l'exemple 1	Stéarate d'amine + ROX	0,33 0,165	0,0069	Non

Commentaires :

L'émulsion n°1 permet d'atteindre la cinétique d'imbibition la plus rapide.

L'émulsion n°2 démouille sur le support et on peut noter une faible vitesse d'imbibition se traduisant par un faible coefficient de capillarité.

Pour l'émulsion n°3, le couple stéarate d'amine et ROX permet de supprimer l'effet de démouillage et d'augmenter le coefficient de capillarité (on obtient une valeur proche de l'émulsion n°1). L'ajout de ROX permet donc d'améliorer la stabilité de l'émulsion, ce qui ralentit la libération de la résine et améliore la mouillabilité. La quantité de ROX au sein de l'émulsion n°3 a été optimisée et est de l'ordre de 1% (1 g de tensioactif pour 100 g d'émulsion).

B- Performances hydrofugeantes :

Les performances hydrofugeantes sont évaluées par l'appréciation de l'effet perlant 24 heures après l'application, et par la mesure de la reprise d'eau par capillarité pendant 28 jours d'immersion.

L'effet perlant est effectué par le dépôt d'une goutte d'eau à la surface du support traité. L'effet perlant est considéré comme positif lorsque la goutte ne s'étale pas et perle à la surface.

Mode opératoire :

Les émulsions hydrofugeantes n°3 et n°4 sont déposées sur des éprouvettes de mortier normalisées CEBTP de 175 cm² de surface (10 x 5 x 2,5 cm).

Le traitement est réalisé par immersion totale des éprouvettes dans l'émulsion hydrofugeante diluée à 10 % de matière active (voir ci-dessous tableau pour la quantité déposée).

5 Les éprouvettes sont ensuite séchées pendant 24 heures à température ambiante et l'effet perlant est déterminé.

Le séchage se poursuit pendant 14 jours en atmosphère conditionnée à 70 % HR et 25 °C (soit 15 jours de séchage au total).

10 La reprise d'eau par capillarité est quantifiée par pesages successifs des échantillons immergés pendant 28 jours dans l'eau. Les résultats correspondent à la moyenne de 3 éprouvettes testées avec chaque émulsion et ces résultats sont comparés par rapport à la reprise d'eau d'un support non traité.

La profondeur hydrofugée dans le support (après cassage de l'éprouvette) est ensuite mesurée.

Formulation	concentration % MA	Quantité déposée (l/m ²)	Diminution d'absorption d'eau (%) 28j.	Pénétration (mm)
3	10	0,15+/- 0,02	67	0,5
4	10	0,11	58	0,5/1

5 **Commentaires :**

L'effet perlant est positif (observation visuelle) après 24 heures de séchage.

10 Les propriétés hydrofuges des supports traités sont bonnes. En effet, la diminution d'absorption d'eau après 28 jours par rapport à un support non traité est d'environ 67 % pour l'émulsion n°3 et de 58% pour l'émulsion n°4.

15 La profondeur hydrofugée est de 0,5 à 1 mm dans les supports traités avec les deux types d'émulsion n°3 et n°4 ; ce qui est classique pour les produits en phase aqueuse.

IV. Tests d'évaluation des émulsions 2' et 2'' sur mortier :

20 D'autres tensioactifs remplaçant Rhodasurf ROX, améliorant également l'aptitude à l'application de l'émulsion de résine silicone ont été testés dans les mêmes conditions que précédemment.

L'émulsion n°2 est additivée d'un second tensioactif, puis l'émulsion obtenue est diluée à 10 %. Elle est ensuite appliquée à la brosse sur une plaque de mortier, la qualité de l'application est appréciée visuellement.

Résultats :

Emulsion	Silicone	Tensioactif	Taux de dilution %	Qualité de l'application
2	Résine de l'exemple 1	Stéarate d'amine	10	démouillage
2'	Résine de l'exemple 1	Stéarate d'amine + SIPON LCS 98	10	Pas de démouillage
2''	Résine de l'exemple 1	Stéarate d'amine + MIRANOL C 32	10	Pas de démouillage

5

Commentaires :

10

Les émulsions 2' et 2'' suppriment le phénomène de démouillage observé avec l'émulsion 2 sur support mortier, et donc ces émulsions améliorent l'homogénéité du traitement.

La quantité des tensioactifs SIPON et MIRANOL au sein des émulsions 2' et 2'' a été optimisée ; elle est de l'ordre de 1 % (1 g de tensioactif pour 100 g d'émulsion).

REVENDEICATIONS**1. Emulsion aqueuse comprenant :**

(1) au moins une résine, comprenant au moins un motif T ou Q, de formule moyenne (II) :



dans laquelle :

- $M = R^1R^2R^3SiO_{1/2}$, $D = R^4R^5SiO_{2/2}$, $T = R^6SiO_{3/2}$; et $Q = SiO_{4/2}$;

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , et R^6 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyles, alcényles, aminoalkyles, aryles, arylalkyles, alkylaryles ou araryles

- R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

- les symboles a, b, c et d représentent le rapport des atomes de silicium respectivement de type M, D, T; et Q par rapport au nombre total d'atome de silicium de la résine de formule moyenne (II) ;

et le symbole e représente le nombre de groupements $\equiv Si(O_{1/2}R)$ par rapport au nombre total d'atomes de silicium de la résine de formule moyenne (II).; ces symboles variant dans les intervalles suivants :

- $0 \leq a \leq 0,5$,

- $0 \leq b \leq 0,95$,

- $0 \leq c \leq 0,9$,

- $0 \leq d \leq 0,8$,

- $0,05 \leq e \leq 2$,

- et $a+b+c+d = 1$;

(2) le produit de réaction entre :

- (2a) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelles soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone;

- (2b) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes;

-(2c) en option, au moins un agent de réticulation qui est un métal hydrosoluble.

(3) et au moins un tensioactif choisi parmi les classes suivantes :

- (a) les agents tensioactifs non-ioniques choisis parmi :

(i) les alkylphénols polyoxyalkylénés dont le substituant alkyle est en C_6 - C_{12} et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ;

(ii) les alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes ;

(iii) les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

(iv) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000 ;

(v) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ;

(vi) les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;

(vii) les amides gras éthoxylés contenant de 5 à 30 motifs ;

(viii) les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;

(ix)- les amidoamines alcoxylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène, de préférence oxyéthylène de préférence ;

(x) les tristyrylphénols éthoxylés ;

(b) les agents tensio-actifs anioniques choisis parmi :

(i) les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-20, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' représente un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M est un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), un ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou un dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

(ii) les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représente un atome d'hydrogène ou est de même définition qu'au paragraphe b(i),

(iii) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylsulfates définis au paragraphe b(ii), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

(iv) les alkylamides sulfatés de formule $CONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un radical tel que défini au paragraphe b(i) ou un atome d'hydrogène,

(v) les dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP) des alkylamides sulfatés définis au paragraphe **b(iv)**, présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

(vi) les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

(c) les agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques choisis parmi :

(i) les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

(ii) les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

(iii) les phosphoaminolipides tels la lécithine.

2. Emulsion aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'agent tensioactif est un tensioactif non-ionique choisi parmi les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylés ; et de préférence des motifs oxyéthylés et/ou des motifs oxypropylés.

3. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que les radicaux R¹ à R⁶ sont choisis parmi le groupe constitué de :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ; un radical alcényle comme par exemple vinyle ;
- un radical aryle, par exemple phényle ou naphtyle ;
- un radical arylalkyle comme par exemple benzyle ou phényléthyle,
- un radical alkylaryle comme par exemple tolyle, xyle ;
- et un radical araryle comme le biphenyle.

4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3 caractérisée en ce que la résine est un copolymère de formule (II) où :

- R^1 à R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 - C_4 ;
- et le copolymère présente dans sa structure au moins un motif T, associé à l'un au moins des motifs choisis parmi M et D.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine est de l'espèce **A** représentant les copolymères **MDT (O_{1/2}R)** (IV) où :

- selon une première définition, l'espèce **A1** est telle que :
 - R^1 à R^6 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyles identiques ou différents en C_1 - C_8 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle en C_1 - C_4 ;
 - a est compris entre 0,1 et 0,3 ;
 - b est compris entre 0,1 et 0,5 ;
 - c est compris entre 0,4 et 0,8 ;
 - e est compris entre 0,08 et 1,5 ;
- avec $a + b + c = 1$.

- et selon une deuxième définition, l'espèce **A2** est telle que :
 - R^1 à R^6 , identiques ou différents sont des radicaux alkyles identiques en C_1 - C_3 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;
 - a est compris entre 0,1 et 0,3 ;
 - b est compris entre 0,1 et 0,5 ;
 - c est compris entre 0,4 et 0,8 ;
 - e est compris entre 0,08 et 1,5 ;
 - avec $a + b + c = 1$.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine est de l'espèce **B** représentant les copolymères **DT (O_{1/2}R)** (V) où :

- selon une première définition, l'espèce **B1** est telle que :
 - R^4 à R^6 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_8 ;
 - R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 - C_4 ;

- au moins 25 % en nombre de l'un ou plusieurs des substituants R^4 à R^6 représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3-C_8 ;
- b est compris entre 0,2 et 0,9
- c est compris entre 0,1 et 0,8
- e est compris entre 0,2 et 1,5 .

- et selon une deuxième définition, l'espèce **B2** est telle que :

. R^4 et R^5 , identiques entre eux, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_2 ;

R^6 , identiques, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_3-C_8 , de préférence en C_3 ,

R est un atome d'hydrogène ou de préférence un alkyle linéaire en C_1-C_3 ;

- b est compris entre 0,2 et 0,6 ;

- c est compris entre 0,4 et 0,8 ;

- e est compris entre 0,3 et 1,0 .

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'elle comprend en outre au moins un silane de formule :



dans laquelle :

- R' , identiques ou différents, sont des radicaux organiques monovalents, notamment alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} , éventuellement substitués par un groupement halogène (F, Cl, Br,...), un groupement époxydé, un groupement aminé, ces groupements R' étant de préférence un groupement méthyle, vinyle et/ou octyle ;

- u est égal à 0, 1 ou 2, et de préférence 1 ou 0 ;

- X, identiques ou différents, sont des groupes condensables et/ou hydrolysables organiques et représentent :

. un groupe OH ;

. un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

. un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;

. un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone ;

. un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

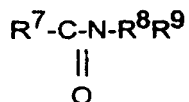
. un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, liés au silicium par une liaison Si-N .

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les amines (2a) sont des amines primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement substituées, par exemple par un ou plusieurs groupements OH, ou des amines sous forme d'amides ou d'acides aminés.

9. Emulsion selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'amine (2a) est une alcoolamine.

10. Emulsion selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'il s'agit d'amine à groupement(s) alkyle(s) ayant de 1 à 5 atomes de carbone et substitués par au moins un OH, de préférence de 1 à 3.

11. Emulsion selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'amine (2a) est choisie parmi le groupe consistant en diamines, telles que hydrazine et hexaméthylènediamine, d'amines cycliques telles que la morpholine et la pyridine, d'acides aminés aromatiques et aliphatiques tels que l'acide 3-méthyl-4-aminobenzoïque, ou encore d'amides de formule (IV)



dans laquelle R^7 , R^8 et R^9 peuvent représenter l'hydrogène ou des groupes alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le formamide, l'acétamide, le N-éthylacétamide et le N,N-diméthylbutyramide.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'acide carboxylique (2b) est un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_3 - C_{22} , préférentiellement C_{10} - C_{18} .

13. Emulsion selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'acide carboxylique (2b) est choisi parmi le groupe consistant en acide oléique, acide isostéarique, acide stéarique, acide ricinoléique et acides gras du tallöl.

14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'amine (2a) est la 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol et l'acide carboxylique 2b est l'acide stéarique.

15. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'agent de réticulation (2c) est un complexe de zirconium, de préférence un carbonate d'ammonium et de zirconium.

5 16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en sus un composé métallique de durcissement.

10 17. Procédé d'hydrofugation de matériaux de construction dans lequel on applique sur le matériau ou les matériaux une émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes.

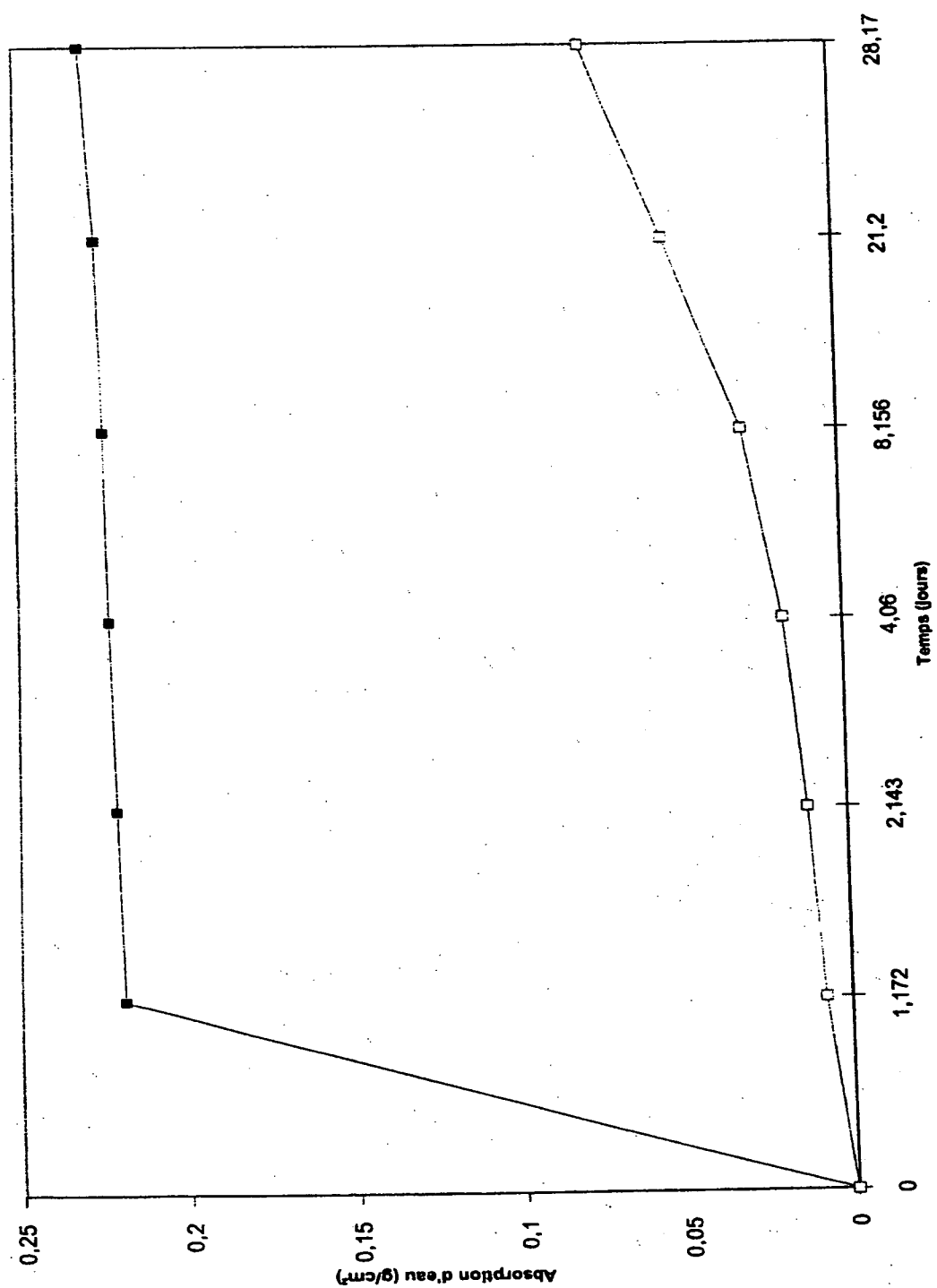
15 18. Procédé d'hydrofugation de matériaux de construction faits d'un substrat alcalin obtenu à partir du mélange de liant hydraulique, de matière inerte, d'eau et éventuellement d'adjuvant, tel que mortier ou béton, dans lequel on applique sur le matériau une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, et de préférence selon la revendication 6 .

20 19. Support traité par une émulsion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20 20. Support selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il est constitué par la surface d'une construction ou la surface de matériaux de construction choisis parmi la pierre, le béton, le mortier, les terres cuites (les briques, les tuiles) et/ou le bois.

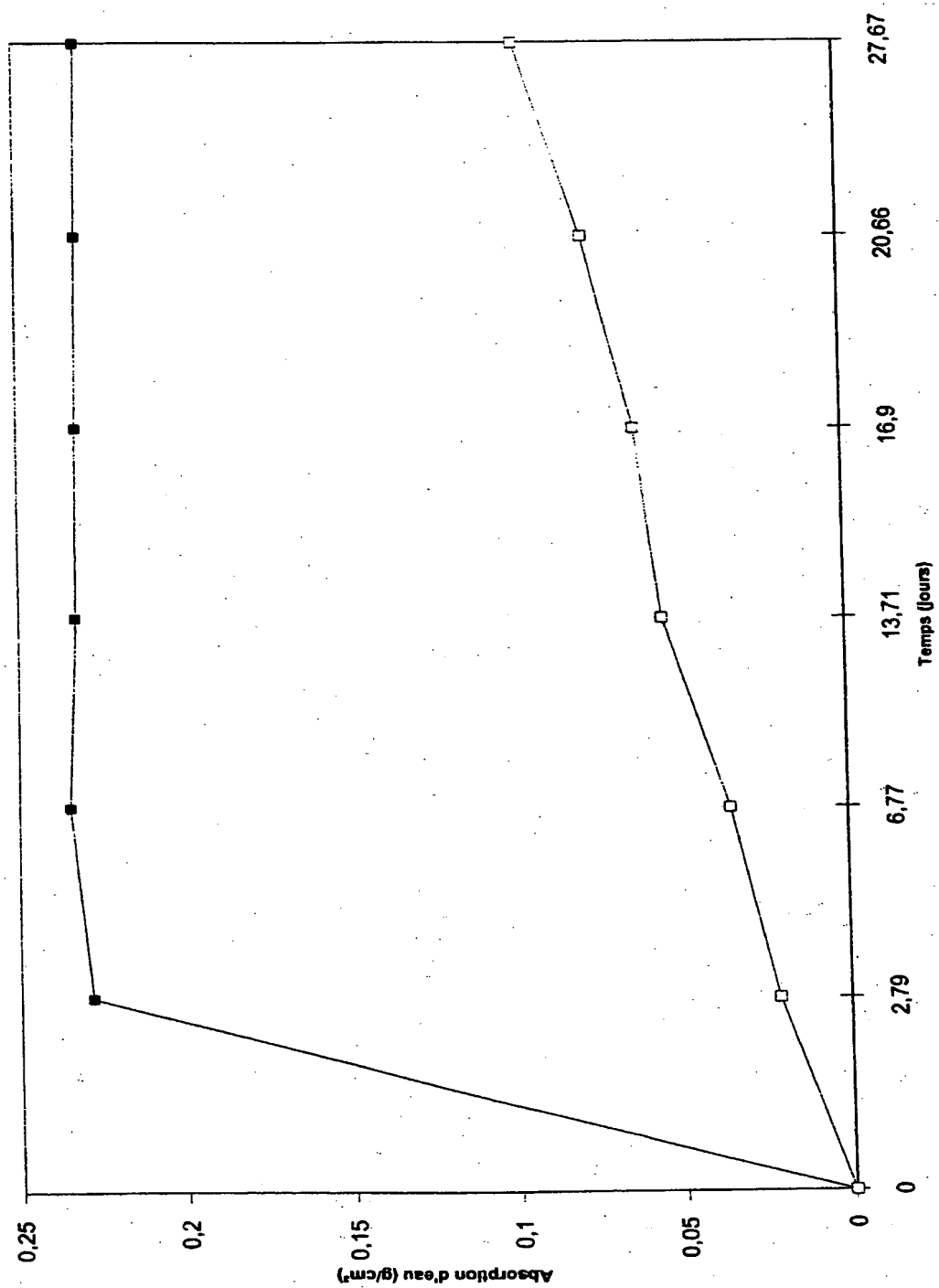
1/2

FIGURE 1



2/2

FIGURE 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/03 C04B41/49

-According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 525 502 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 25 June 1985 (1985-06-25) claims 19,25,30,35 ----	1-20
Y	EP 0 606 671 A (PCR GROUP INC.) 20 July 1994 (1994-07-20) claims 1,7,19,20,24 page 6, line 3 -page 7, line 49 ----	1-20
A	WO 97 47569 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 December 1997 (1997-12-18) cited in the application claims 1-21 ----	1,3-6, 8-20
A	US 4 584 341 A (HUEBNER DAVID J ET AL) 22 April 1986 (1986-04-22) cited in the application claim 1 -----	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1999

Date of mailing of the international search report

05/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01428

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4525502	A	25-06-1985	CA	1250983 A	07-03-1989
EP 606671	A	20-07-1994	US	5449712 A	12-09-1995
			CA	2094063 A	14-07-1994
			JP	6234919 A	23-08-1994
WO 9747569	A	18-12-1997	FR	2749588 A	12-12-1997
			AU	3180097 A	07-01-1998
			CA	2257914 A	18-12-1997
			EP	0907622 A	14-04-1999
			NO	985749 A	09-02-1999
			PL	330542 A	24-05-1999
US 4584341	A	22-04-1986	CA	1270083 A	05-06-1990
			EP	0166396 A	02-01-1986
			JP	1816851 C	18-01-1994
			JP	5028247 B	23-04-1993
			JP	61016928 A	24-01-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 99/01428

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J3/03 C04B41/49

- Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08J C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 525 502 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 25 juin 1985 (1985-06-25) revendications 19,25,30,35 ---	1-20
Y	EP 0 606 671 A (PCR GROUP INC.) 20 juillet 1994 (1994-07-20) revendications 1,7,19,20,24 page 6, ligne 3 -page 7, ligne 49 ---	1-20
A	WO 97 47569 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 18 décembre 1997 (1997-12-18) cité dans la demande revendications 1-21 ---	1,3-6, 8-20
A	US 4 584 341 A (HUEBNER DAVID J ET AL) 22 avril 1986 (1986-04-22) cité dans la demande revendication 1 -----	1,7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : Membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01428

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4525502 A	25-06-1985	CA 1250983 A	07-03-1989
EP 606671 A	20-07-1994	US 5449712 A	12-09-1995
		CA 2094063 A	14-07-1994
		JP 6234919 A	23-08-1994
WO 9747569 A	18-12-1997	FR 2749588 A	12-12-1997
		AU 3180097 A	07-01-1998
		CA 2257914 A	18-12-1997
		EP 0907622 A	14-04-1999
		NO 985749 A	09-02-1999
		PL 330542 A	24-05-1999
US 4584341 A	22-04-1986	CA 1270083 A	05-06-1990
		EP 0166396 A	02-01-1986
		JP 1816851 C	18-01-1994
		JP 5028247 B	23-04-1993
		JP 61016928 A	24-01-1986